



# Equilibrio entre Fases en Sistemas Multicomponentes



## • OBJETIVO

- Introducir los conceptos termodinámicos que rigen el equilibrio entre fases. Plantear las relaciones básicas del equilibrio en los sistemas líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-gas, líquido-sólido y sólido-gas. Introducir el comportamiento no ideal de la fase gas. Explicar la ecuaciones más frecuentemente utilizadas para el cálculo del coeficiente de actividad de las mezclas líquidas y su aplicación al equilibrio LV y LL.
- Disponer de herramientas para el cálculo y predicción del equilibrio entre fases, indispensables en el DISEÑO y/o SIMULACIÓN de los equipos donde se realizan operaciones de separación que implican transferencia de materia.
- Conocer y manejar las ecuaciones de equilibrio para comprender y manejar adecuadamente los simuladores comerciales tipo CHEMCAD, HISYS, ASPEN, etc.



- *INTRODUCCIÓN*
- *CONDICIONES TERMODINÁMICAS DE EQUILIBRIO*
- *DEFINICIÓN DEFUGACIDAD. COEFICIENTE DE FUGACIDAD. ACTIVIDAD. COEFICIENTE DE ACTIVIDAD.*
- *RELACIONES TERMODINÁMICAS DEL EQUILIBRIO ENTRE DOS FASES*
  - Equilibrio líquido-vapor. Concepto de volatilidad. Temperatura burbuja/rocío
  - Equilibrio líquido-líquido
  - Equilibrio líquido-gas
  - Equilibrio líquido-sólido
- *COEFICIENTES DE ACTIVIDAD EN MEZCLAS LÍQUIDAS*
  - Ecuación básica para su cálculo.
  - Ecuaciones representativas de la entalpía molar de exceso
  - Modelos empíricos
    - Ecuaciones de Margules, van Laar, Scatchard, Hildebrand y Hamer
  - Modelos basados en el concepto de composición local
    - Ecuaciones de Wilson, NRTL de Renon y Prausnitz



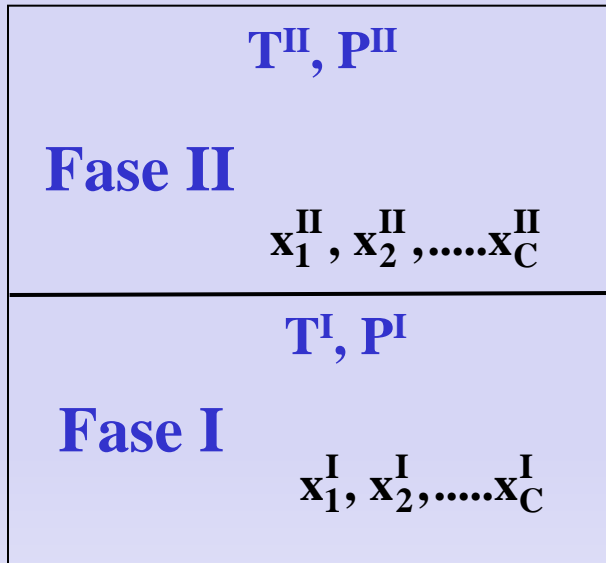
## Por qué estudiar este tema?

La Transferencia de MATERIA de las sustancias que componen una mezcla global, entre las fases que constituyen el sistema, se produce hasta que se alcance el estado de equilibrio, es decir mientras exista una fuerza impulsora que provoque dicha transferencia.

Una vez se alcanza el equilibrio, las composiciones de cada fase son constantes y generalmente muy distintas. Es necesario introducir un nuevo concepto (la fugacidad o actividad) o para estudiar el equilibrio.



**Mezcla global**  $z_1^I, z_2^I, \dots, z_C^I$



**Problema** →

Equilibrio entre fases:

$$T^I = T^II$$

$$P^I = P^II$$

$$x_i^I \neq x_i^II$$

$$f_i^I \neq f_i^II$$

**Conocido:**  $x_1^I, x_2^I, \dots, x_C^I$  y  $T$  (o  $P$ )



**Calcular:**

$$x_1^II, x_2^II, \dots, x_C^II$$

**Conocido:**  $z_1, z_2, \dots, z_C$  y  $T$  (o  $P$ )



**Calcular:**

$$x_1^I, x_2^I, \dots, x_C^I$$

$$x_1^II, x_2^II, \dots, x_C^II$$



SOLUCIÓN TERMODINÁMICA proporciona un lenguaje matemático que permite resolver el problema del equilibrio entre fases

Mundo real

**PROBLEMA REAL**

**SOLUCIÓN FÍSICA**

**ETAPA 1**

Proyección del problema físico a términos abstractos

Traslación del resultado abstracto a términos con significado físico

**ETAPA 3**

Mundo abstracto de la Termodinámica

**PROBLEMA MATEMÁTICO**

**ETAPA 2**

**SOLUCIÓN MATEMÁTICA**

Solución del problema matemático

**GIBBS**

**Etapa 1: Concepto de potencial químico**

**Etapa 2: Condición de equilibrio**  $\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^F$

**Etapa 3: ¡la más complicada!**  $\mu_i^F = f(T, P, x_i^F)$



**-Fase:** Porción L, S o G de un sistema, limitada por superficies, sin discontinuidades en su seno.

**-Componentes de un sistema:** número mínimo de compuestos químicos que bastan para definir todas las fases.

**Sistema global (heterogéneo) cerrado** a P y T ctes con F fases (I, II,...,F) y C componentes (1, 2,...,C). **Cada fase (homogénea)** es un **sistema abierto** capaz de transferir materia con otras fases

Ecuación de Gibbs (Energía Libre fase F ):

La ecuación de Gibbs expresa la relación existente entre las c+2 variables que caracterizan el estado de una fase F o un sistema

• *La ecuación de Gibbs y sus formas:*

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$H = U + pV = TS + \sum_i \mu_i n_i$$

$$dH = TdS - Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$F = U - TS = -pV + \sum_i \mu_i n_i$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$G = U - TS + pV = \sum_i \mu_i n_i$$

$$dG = -SdT - Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$



Energía Libre fase F (Ecuación de Gibbs):

$$dG^F = \left( \frac{\partial G^F}{\partial T} \right)_{P, N_i} dT + \left( \frac{\partial G^F}{\partial P} \right)_{T, N_i} dP + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial G^F}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} dN_i^F = -S^F dT + V^F dP + \sum_{i=1}^c \mu_i^F dN_i^F$$

Entropía fase F

Volumen fase F

**POTENCIAL QUÍMICO**  
de i en la fase F  
(Energía Libre molar parcial  $G_i$ )

Equilibrio global del Sistema a T y P ctes:  $dG=0$

1er criterio de equilibrio: Mínima energía libre de Gibbs

**SISTEMA**  $dG = \sum_{F=1}^{fases} dG^F = \sum_{F=1}^{fases} \left[ -\underset{0}{S} dT + \underset{0}{V} dP + \sum_{i=1}^c \mu_i^F dn_i \right] = 0$

Para un sistema cerrado con 2 fases en equilibrio:

$$T^I = T^{II}$$

$$P^I = P^{II}$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}$$

Para todos componentes





## Definición de Fugacidad

en el equilibrio

$$(dG = RT d \ln f)_T$$

$$(d\bar{G}_i^F = d\mu_i^F = RT d \ln f_i^F)_T$$



$$f_i^I = f_i^{II} = \dots = f_i^F$$

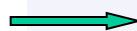
Definición de coeficiente de fugacidad

$$\phi_i^F = \frac{f_i^F}{P_i^F} = \frac{f_i^F}{P x_i^F}$$

$$f_i^F = P \cdot x_i^F \cdot \phi_i^F = P \cdot x_i^F \cdot \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{v}_i^F - \frac{RT}{P} \right) dP \right]$$

$$\phi_i^F = \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \frac{\bar{v}_i^F}{P} - \frac{RT}{P^2} \right) dP \right]$$

Comportamiento ideal



$$\bar{v}_i^F = \frac{RT}{P}$$



$$f_i^F = P_i^F$$

$$f = P$$



**ESTADO NORMAL O STANDARD del componente i:** i puro a la misma P, T y en el mismo estado de agregación que la fase de que forma parte.

- El estado standard para un mismo componente en fases distintas puede ser distinto. Ejemplo: equilibrio L-V, S-L,....
- El estado standard puede ser hipotético.

$$f_i^F = P \cdot x_i^F \cdot \varphi_i^F = P \cdot x_i^F \cdot \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{v}_i^F - \frac{RT}{P} \right) dP \right]$$

=1 (componente puro)

= $v_i^{0F}$  (componente puro)

$$f_i^{0F} = P \cdot \varphi_i^{0F} = P \cdot \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P \left( v_i^{0F} - \frac{RT}{P} \right) dP \right]$$

VOLUMEN MOLAR  
componente i PURO

$$f_i^F = f_i^0 \cdot x_i^F \cdot \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{v}_i^F - v_i^0 \right) dP \right]$$

$$f_i^F = \varphi_i^0 P_i^0 x_i^F \cdot \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{v}_i^F - v_i^0 \right) dP \right]$$



**Fase gas ideal ley Dalton**

$$f_i^F = f_i^0 x_i^F$$

$$f_i^V = P_i$$

$$f_i^{0V} = P$$

$$x_i^V = y_i$$



$$P_i = P y_i$$

**Fase gas ideal, fase líquida ideal ley Raoult:**

$$f_i^F = f_i^0 x_i^F$$

$$f_i^L = f_i^V (\text{equilibrio}) = P_i$$

$$f_i^{0L} = P_i^0$$

$$x_i^L = x_i$$



$$P_i = P_i^0 x_i$$

**Definición de actividad**

$$a_i^f = \frac{f_i^F}{f_i^0}$$



**Definición de coeficiente de actividad**

$$\gamma_i^f = \frac{a_i^F}{x_i^F} = \frac{f_i^F}{f_i^0 x_i^F}$$

**Para mezclas ideales la actividad coincide con la concentración, y el coeficiente de actividad vale la unidad**



## Resumen

**F=disolución ideal**  $f_i^F = f_i^{0F} \cdot x_i^F$

**F=disolución real**  $f_i^F = f_i^{0F} \cdot a_i^F$

$$f_i^F = f_i^{0F} \cdot x_i^F \cdot \gamma_i^F$$

**Coeficiente de actividad de i**

si **F=vapor**

$$f_i^V = P \cdot y_i \cdot \varphi_i^V$$

*“desviación de la fugacidad debida al componente puro”*

si **F=líquida**

$$f_i^L = f_i^{0L} \cdot x_i \cdot \gamma_i^L = \varphi_i^{0L} \cdot P_i^0 \cdot x_i \cdot \gamma_i^L$$

*“desviación de la fugacidad debida a la mezcla”*



$$f_i^L = \varphi_i^0 \cdot P_i^0 \cdot x_i \cdot \gamma_i^L$$

$$f_i^F = \varphi_i^0 P_i^0 x_i^F \cdot \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{v}_i^F - v_i^0) dP \right]$$

$$\gamma_i^L = \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{v}_i^F - v_i^0) dP \right]$$

Para una mezcla ideal

$$\bar{v}_i^F = v_i^0 \rightarrow \gamma_i^L = 1$$



Integrando la ecuación de definición del potencial químico:

$$(d\bar{G}_i^F = d\mu_i^F = RT d \ln f_i^F)_T$$

$$\int_{\mu_i^0}^{\mu_i^F} d\mu_i^F = R \cdot T \cdot \int_{f_i^0}^{f_i^F} d \ln f_i^F \therefore$$

$$\Delta\mu_i = \mu_i^F - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i^F}{f_i^0} = RT \ln a_i^F = RT \ln(\gamma_i^F x_i^F) \therefore$$

$$\mu_i^F = \mu_i^0 + \Delta\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i^F \cdot x_i^F)$$

## Condición de Equilibrio:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad \longrightarrow \quad \mu_i^{0I} + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i^I \cdot x_i^I) = \mu_i^{0II} + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i^{II} \cdot x_i^{II})$$

$$\Delta\mu_i^0 = \mu_i^{0II} - \mu_i^{0I} = R \cdot T \cdot \ln \frac{\gamma_i^I \cdot x_i^I}{\gamma_i^{II} \cdot x_i^{II}} = -R \cdot T \cdot \ln \frac{f_i^{0I}}{f_i^{0II}}$$

$$f_i^I = f_i^{II}$$

$$f_i^{0I} \cdot a_i^I = f_i^{0II} \cdot a_i^{II}$$

$$f_i^{0I} \cdot \gamma_i^I \cdot x_i^I = f_i^{0II} \cdot \gamma_i^{II} \cdot x_i^{II}$$



## 1. EQUILIBRIO L- V

$$K_i = \frac{x_i^V}{x_i^L} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^V} \exp\left(-\frac{\Delta\mu_i^0}{RT}\right) = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^V} \cdot \frac{P_i^0}{P} \cdot \exp\left(\frac{v_i^{0L} \cdot (P - P_i^0)}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^0}^P \left(\frac{R \cdot T}{P} - v_i^{0V}\right) dP\right)$$

**2 aproximaciones** conducen a la expresión más utilizada para L-V:

1) fase vapor ideal  $\gamma_i^V = 1$   $v_i^{0V} = \frac{RT}{P}$   $\Rightarrow$   $K_i = \frac{y_i}{x_i} = \gamma_i^L \cdot \frac{P_i^0}{P} \cdot \exp\left(\frac{v_i^{0L} \cdot (P - P_i^0)}{RT}\right)$

2)  $v_i^{0L} (P - P_i^0) \ll RT$   
 $P \approx P_i^0$   $\Rightarrow K_i = \frac{y_i}{x_i} = \gamma_i^L \frac{P_i^0}{P}$   $\Rightarrow P \cdot y_i = \gamma_i^L \cdot P_i^0 \cdot x_i$

Suponiendo  $P - P_i^0 = 1$

	T(K)	$V_i^0$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\frac{v_i^{0L}(P - P_i^0)}{RT}$	$\exp\left(\frac{v_i^{0L}(P - P_i^0)}{RT}\right)$
hexano	343	141	0,005	1,005
heptano	373	163	0,005	1,005
isooctano	373	184	0,006	1,006
ciclohexano	373	120	0,004	1,004
benceno	353	96	0,003	1,003
tolueno	373	112	0,004	1,004
tetracloruro de carbono	353	104	0,004	1,004
metanol	373	45	0,001	1,001
etanol	373	64	0,002	1,002
propanol	373	82	0,003	1,003
acetato de etilo	373	105	0,003	1,003
acetona	323	77	0,003	1,003
acetonitrilo	373	59	0,002	1,002
anilina	373	98	0,003	1,003
cloroformo	303	91	0,004	1,004
dimetilformamida	393	86	0,003	1,003
furfural	323	86	0,003	1,003
nitrobenceno	323	105	0,004	1,004
nitrometano	303	54	0,002	1,002
agua	373	19	0,001	1,001



**COEF. DE FUGACIDAD (Y DE ACTIVIDAD) A PARTIR DE ECS. DE ESTADO**

$$f_i^F = P \cdot x_i^F \cdot \phi_i^F = P \cdot x_i^F \cdot \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{v}_i^F - \frac{RT}{P} \right) dP \right]$$

$$\phi_i^F = \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \frac{-F}{v_i} - \frac{RT}{P} \right) dP \right]$$

$$\gamma_i^F = \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{v}_i^F - v_i^0 \right) dP \right]$$



## COEFICIENTES DE FUGACIDAD (Y DE ACTIVIDAD) A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO

Primero se deduce la expresión para el volumen molar parcial (general para cualquier propiedad parcial en función de la variable molar):

$$v_{Total} = v_M \cdot N_T = \sum_{i=1}^c \bar{v}_i \cdot N_i \Rightarrow$$

$$\bar{v}_i = \frac{\partial(N_T v_M)_{P,T,N_j}}{\partial N_i} = v_M \frac{\partial N_T}{\partial N_i} + N_T \frac{\partial v_M}{\partial N_i}$$

Como:

$$N_T = N_1 + N_2 + \dots + N_C \Rightarrow \frac{\partial N_T}{\partial N_i} = 1$$

$$v_M = f(y_1, y_2, \dots, y_c) \Rightarrow \frac{\partial v_M}{\partial N_i} = \frac{\partial v_M}{\partial y_1} \frac{\partial y_1}{\partial N_i} + \frac{\partial v_M}{\partial y_2} \frac{\partial y_2}{\partial N_i} + \dots + \frac{\partial v_M}{\partial y_c} \frac{\partial y_c}{\partial N_i} = \sum_{j=1}^c \frac{\partial v_M}{\partial y_j} \frac{\partial y_j}{\partial N_i}$$

Por otro lado:

$$\left( \frac{\partial y_j}{\partial N_i} \right)_{j \neq i} = \frac{\partial N_j / N_T}{\partial N_i} = \frac{-N_j}{N_T^2} = \frac{-y_j}{N_T}$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial N_i} = \frac{\partial N_i / N_T}{\partial N_i} = \frac{N_T - N_j}{N_T^2} = \frac{(1 - y_i)}{N_T}$$

Por tanto:

$$\bar{v}_i = v_M - y_1 \frac{\partial v_M}{\partial y_1} - y_2 \frac{\partial v_M}{\partial y_2} - \dots + (1 - y_i) \frac{\partial v_M}{\partial y_i} - \dots - y_c \frac{\partial v_M}{\partial y_c}$$

$$\bar{v}_i = v_M + \frac{\partial v_M}{\partial y_i} - \sum_j y_j \frac{\partial v_M}{\partial y_j}$$



$$\bar{v}_i = \frac{\partial(N_t v_M)}{\partial N_i} = v_M \frac{\partial N_t}{\partial N_i} + N_t \frac{\partial v_M}{\partial N_i}$$

$$\bar{v}_i = v_M + \frac{\partial v_M}{\partial y_i} - \sum_j y_j \frac{\partial v_M}{\partial y_j}$$

Se sustituye dicha expresión en las ecuaciones de los coeficientes:

$$\ln \gamma_i^F = \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{v}_i^F - v_i^0) dP$$

$$RT \ln \gamma_i^F = \int_0^P (v_M - v_i^0) dP + \int_0^P \frac{\partial v_M}{\partial y_i} dP - \sum_{j=1}^c y_j \int_0^P \frac{\partial v_M}{\partial y_j} dP$$

$$\ln(\underbrace{\phi_i^F}_{\phi_i^{0F}} \gamma_i^F) = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{v}_i^F - \frac{RT}{P} \right) dP$$

$$RT \ln \phi_i^F = \int_0^P \left( v_M - \frac{RT}{P} \right) dP + \int_0^P \frac{\partial v_M}{\partial y_i} dP - \sum_{j=1}^c y_j \int_0^P \frac{\partial v_M}{\partial y_j} dP$$

Sólo se necesita una ecuación que relacione  $v_M$  con  $P$ : EC. DE ESTADO DE VIRIAL

$$\frac{Pv}{RT} = z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

$B, C, \dots$  desviación comportamiento ideal

si puro

$f(T)$

mezcla (M)

$f(T, \text{compos.})$

$$B_M = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

$$C_M = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk}$$

$$B_{ij} = B_{ji}$$

$$B_{ij} \quad C_{ijk}$$

dependen sólo de  $T$



### Ecuación de Van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

$$a = \frac{9}{8}RT_c v_c \quad b = \frac{1}{3}v_c$$

### Ecuación de Redlich-Kwong

$$P = \frac{RT}{(v_m - b)} - \frac{a}{\sqrt{T}v_m(v_m + b)}$$

$$a = \frac{1}{2^{1/3} - 1} \frac{R^2 T_c^{2.5}}{9P_c} \quad b = \left(2^{1/3} - 1\right) \frac{RT_c}{3P_c}$$

### Ecuación de Soave

$$P = \frac{RT}{(v_m - b)} - \frac{a\alpha}{v_m(v_m + b)}$$

$$a = 0.45723553 \frac{R^2 T_c^2}{9P_c} \quad b = 0.07779607 \frac{RT_c}{3P_c}$$

$$\alpha = \left(1 + \left(0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2\right)\left(1 - (T/T_r)^{0.5}\right)\right)^2$$

### Ecuación de Benedict, Bose, PC-SAFT, ...



Tomaremos **sólo el primer término** del desarrollo, lo transformamos para despejar  $v$  ( $v_M$ ) y lo introduciremos en la ecn. del coeficiente de actividad o de fugacidad:

$$\frac{Pv^2}{RT} = v + B \xrightarrow{\text{a } P \text{ moderadas } v \gg B} \frac{P(v^2 - B^2)}{RT} = \frac{P(\cancel{v+B})(v-B)}{RT} = \cancel{(v+B)}$$

$$\frac{P(v-B)}{RT} = 1 \Rightarrow v_M = \frac{RT}{P} + B_M \Rightarrow \frac{\partial v_M}{\partial y_i} = \frac{\partial B_M}{\partial y_i} \quad v_i^0 = \frac{RT}{P} + B_{ii}$$

$$RT \ln \gamma_i^F = \int_0^P (v_M - v_i^0) dP + \int_0^P \frac{\partial v_M}{\partial y_i} dP - \sum_{j=1}^c y_j \int_0^P \frac{\partial v_M}{\partial y_j} dP$$

## - Para el coeficiente de actividad

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_i^V &= \int_0^P (B_M - B_{ii}) dP + \int_0^P \frac{\partial B_M}{\partial y_i} dP - \sum_{j=1}^c y_j \int_0^P \frac{\partial B_M}{\partial y_j} dP = \\ &= \int_0^P \left( -B_{ii} + \sum_k \sum_j y_k y_j B_{kj} + \frac{\partial}{\partial y_i} \sum_k \sum_j y_k y_j B_{kj} - \sum_j y_j \frac{\partial}{\partial y_j} \sum_k \sum_m y_k y_m B_{km} \right) dP \end{aligned}$$



$$RT \ln \gamma_i^V = \int_0^P (B_{Mi} - B_{ii}) dP + \int_0^P \frac{\partial B_{Mi}}{\partial y_i} dP - \sum_{j=1}^c y_j \int_0^P \frac{\partial B_{Mi}}{\partial y_j} dP =$$

$$= \int_0^P \left( -B_{ii} + \sum_k \sum_j y_k y_j B_{kj} + \frac{\partial}{\partial y_i} \sum_k \sum_j y_k y_j B_{kj} - \sum_j y_j \frac{\partial}{\partial y_j} \sum_k \sum_m y_k y_m B_{km} \right) dP$$

$$\frac{\partial B_{Mi}}{\partial y_m} = \frac{\partial}{\partial y_m} \sum_j \sum_k y_k y_j B_{kj} = \sum_j \sum_k \frac{\partial (y_k y_j B_{kj})}{\partial y_m}$$

$$= \sum_j \sum_k \frac{\partial y_k}{\partial y_m} y_j B_{kj} + \sum_j \sum_k \frac{\partial y_j}{\partial y_m} y_k B_{kj} = \sum_j y_j B_{jm} + \sum_k y_k B_{km} = 2 \cdot \sum_k y_k B_{km}$$

$$= \int_0^P \left( -B_{ii} - \sum_k \sum_j y_k y_j B_{kj} + 2 \sum_k y_k B_{ik} \right) dP$$

$$\ln \gamma_i^V = \frac{P}{RT} \left( 2 \sum_k y_k B_{ik} - B_{ii} - \sum_k \sum_j y_k y_j B_{kj} \right)$$

Binario

$$\ln \gamma_1^V = \frac{P}{RT} (2B_{12} - B_{11} - B_{22}) y_2^2$$



## - Para el coeficiente de fugacidad

Se opera de forma análoga a la desarrollada para el coeficiente de actividad, la única diferencia es que en la ecuación de partida de los coeficientes, en el caso del de fugacidad aparece  $R \cdot T / P$  en lugar de  $v_i^0$ . Se llega así a las siguientes expresiones:

$$\ln \phi_i^F = \ln (\gamma_i^F \cdot \phi_i^{0F}) = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{v}_i^F - \frac{R \cdot T}{P} \right) dP$$

$$\ln \phi_i^{0F} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( v_i^{0F} - \frac{R \cdot T}{P} \right) dP$$

$$\ln \phi_i^{0v} = \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_0^P \left( \frac{R \cdot T}{P} + B_{ii} - \frac{R \cdot T}{P} \right) \cdot dP = \frac{B_{ii} \cdot P}{R \cdot T}$$

Por tanto:

$$\ln \phi_i^v = \left[ 2 \sum_j y_j B_{ij} - \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \right] \frac{P}{RT}$$

Binario

$$\ln \phi_i^v = \left( 2B_{12}y_2^2 + 2B_{11}y_1(1 - y_1) + B_{22}y_1^2 \right) \frac{P}{RT}$$



Para gases puros NO polares:

$$\omega_i \equiv -\log_{10}\left(\frac{P_i^s}{P_{c_i}}\right)_{T/T_{c_i}=0.7} - 1.000$$

Para gases puros polares:

$$B_{ii} = \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \left[ f^{(NP)}(T_{R_i}, \omega_i^H) + f^{(\mu)}(T_{R_i}, \mu_{R_i}) + f^{(AS)}(T_{R_i}, \eta_i) \right]$$

$f^{(NP)}$   $\longrightarrow$  Gases no polares

$f^{(AS)}$   $\longrightarrow$  Asociación

$f^{(\mu)}$   $\longrightarrow$  Momento dipolar

Distinto valor  
dependiendo del  
valor de  $\mu_R$

$$B_{ii} = \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} f^{(NP)}(T_{R_i}, \omega_i)$$

$$\text{con } T_{R_i} = T/T_{c_i}$$

$$f^{(NP)} = 0.1445 - \frac{0.330}{T_{R_i}} - \frac{0.1385}{T_{R_i}^2} - \frac{0.0121}{T_{R_i}^3} +$$

$$\omega_i \left[ 0.073 + \frac{0.46}{T_{R_i}^2} - \frac{0.50}{T_{R_i}^2} - \frac{0.097}{T_{R_i}^3} - \frac{0.0073}{T_{R_i}^8} \right]$$





Donde:  
si  $\mu_{Ri} \geq 4$

$$f^{(\mu)}(T_{Ri}, \mu_{Ri}) = -5.237220 + 5.665807 \ln \mu_{Ri} - 2.133816 (\ln \mu_{Ri})^2 + \\ 0.2525373 (\ln \mu_{Ri})^3 + \frac{1}{T_{Ri}} \left[ 5.769770 - 6.181427 \ln \mu_{Ri} + \right. \\ \left. 2.283270 (\ln \mu_{Ri})^2 - 0.2649074 (\ln \mu_{Ri})^3 \right] \\ f^{(AS)}(T_{Ri}, \eta_i) = -\eta_i \exp \left[ 6.6 (0.7 - T_{Ri}) \right]$$

y si  $\mu_{Ri} < 4$ :

$$f^{(\mu)}(T_{Ri}, \mu_{Ri}) = f^{(AS)}(T_{Ri}, \eta_i) = 0$$

$\omega_i^H$  es el factor acéntrico del homomorfo del cuerpo i (un hidrocarburo con aproximadamente el mismo tamaño y la misma forma que la molécula polar).

$\mu_{Ri}$  es el momento dipolar reducido

$$\mu_{Ri} = \frac{10^5 \mu_i^2 P_{ci}}{T_{ci}^2}$$

$\mu_i$  es el momento dipolar en Debye,  $P_{ci}$  la presión crítica en atm y  $T_{ci}$  la temperatura crítica en K.



$\eta_i$  es un coeficiente que sólo es distinto de cero para las moléculas que tienden a dimerizarse en fase vapor.

Las contribuciones debidas al momento dipolar y a la constante de disociación son despreciables para  $TR > 0.95$  ya que son muy débiles

Para el cálculo de los  $B_{ij}$ , se reemplazan las variables críticas por las correspondientes a la mezcla:  $P_{ci}$  por  $P_{cij}$ ,  $T_{ci}$  por  $T_{cij}$ ,  $\omega_i$  por  $\omega_{ij}$ ,  $\mu_{Ri}$  por  $\mu_{Rij}$  y  $\eta_i$  por  $\eta_{ij}$  y utilizar las siguientes reglas de mezcla:

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2}$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}$$

$$\mu_{Rij} = \frac{10^5 \mu_i \mu_j P_{cij}}{T_{cij}^2}$$

$$\eta_{ij} = \frac{\eta_i + \eta_j}{2}$$

$$P_{cij} = 4T_{cij} \frac{\left( \frac{P_{ci} v_{ci}}{T_{ci}} + \frac{P_{cj} v_{cj}}{T_{cj}} \right)}{\left( v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3} \right)^3}$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i^H + \omega_j}{2} \quad \text{i polar, j no polar}$$

$$\omega_{ij}^H = \frac{\omega_i^H + \omega_j^H}{2} \quad \text{i y j polares}$$

$V_{ci}$  es el volumen crítico de i.



## ● Concepto de VOLATILIDAD

**Volatilidad absoluta de A ( $\alpha_A$ ):** cociente entre la presión parcial del componente A en la fase gas y su fracción molar en la fase líquida.

$$\alpha_A = \frac{P_A}{x_A} = \frac{\gamma_A x_A P_A^0}{x_A} = \gamma_A P_A^0 \xrightarrow{\text{Si A comp. puro o mezcla liq. ideal}} \alpha_A = P_A^0 \quad \text{la volatilidad de A coincide con su presión de vapor a T}$$

**Volatilidad relativa de A respecto a B ( $\alpha_{AB}$ ):** cociente entre las volatilidades absolutas de A y B.

$$\alpha_{AB} = \frac{\alpha_A}{\alpha_B} = \frac{P_A / x_A}{P_B / x_B} = \frac{P_A^0 \cdot \gamma_A}{P_B^0 \cdot \gamma_B} = \frac{P \cdot y_A / x_A}{P \cdot y_B / x_B} = \frac{K_A}{K_B} \xrightarrow{\text{Si mezcla L ideal}} \alpha_{AB} = \frac{P_A^0}{P_B^0}$$

$$y_A = \frac{\alpha_{AB} \cdot x_A}{1 + x_A \cdot (\alpha_{AB} - 1)}$$



## 2. EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS

$$P y_i = P_i^* \gamma_i x_i$$

$$P_i^* = \frac{H_i}{\gamma_i^\infty}$$

## 3. EQUILIBRIO L-L

$$\Delta \mu_i^{0L} = \mu_i^{0L} - \mu_i^{0L} = 0$$

$$a_i^{L1} = a_i^{L2}$$

$$\gamma_i^{L1} x_i^{L1} = \gamma_i^{L2} x_i^{L2}$$

## 4. EQUILIBRIO SÓLIDO-GAS

Similar a LÍQUIDO-GAS, reemplazando las magnitudes relativas al líquido por las del sólido.

## 5. EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

$$K_i = \frac{\gamma_i^s}{\gamma_i^L} \cdot \left( \frac{T}{T_{Fi}} \right)^{\frac{(C_{iL} - C_{is})}{R}} \cdot \exp \left\{ \frac{T_{Fi} - T}{R \cdot T} \left[ C_{iL} - C_{is} - \frac{H_{Fi}}{T_{Fi}} \right] \right\}$$



## COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DE MEZCLAS LÍQUIDAS

Ecuaciones de estado

Composición local

Contribución de grupos.

Integrando la ecuación de a T y p cte

$$dG^F = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^c \mu_i^F dn_i$$

$$G^F = \sum_{i=1}^c \mu_i^F dx_i$$

Los métodos basados en el concepto de composición local proponen una expresión para calcular  $\mu_i^F$  o  $\mu_i^M$



## MODELOS PARA EL CÁLCULO DE $\gamma_i$ BASADOS EN $G^E$

Se necesita  $G^E=f(\text{composición})$  en forma explícita. Atendiendo a la forma de deducir esa expresión los modelos se clasifican en:

- Modelos empíricos** (normalmente desarrollo polinómicos)
- Modelos basados en el concepto de composición local**
- Modelos de contribución de grupos**

### 1) MODELOS EMPÍRICOS

Normalmente desarrollos polinómicos de las fracciones molares o volumétricas medias de sus componentes



## 1) MODELOS EMPÍRICOS

Modelos para mezclas binarias: **MARGULES**, **VAN LAAR**, SCATCHARD, HILDEBRAND y HAMER. Son desarrollos polinómicos de la composición.

**Margules**

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2x_1(A_{21} - A_{12})]$$

**Van Laar**

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c (x_j A_{ij})}{1 - x_i} \left[ 1 - \frac{x_i \sum_{j=1}^c (x_j A_{ij})}{x_i \sum_{j=1}^c (x_j A_{ij}) + (1 - x_i) \sum_{j=1}^c x_j A_{ij}} \right]^2$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left[ 1 + \frac{x_1 A_{12}}{x_2 A_{21}} \right]^2}$$

**Scatchard, Hildebrand y Hamer**

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ A_{12} + 2x_1 \left( A_{21} \frac{v_1}{v_2} - A_{12} \right) \right]$$

$$A_{ii} = A_{jj} = 0$$

En general, los valores de  $A_{ij}$  se encuentran en la bibliografía.



## 2) MODELOS BASADOS EN EL CONCEPTO DE COMPOSICIÓN LOCAL

### 2.1) WILSON

$$G^E = -RT \sum_i x_i \ln \sum_j x_j A_{ij}$$

$$\ln \gamma_i = +1 - \ln \left( \sum_j x_j A_{ij} \right) - \sum_k \frac{x_k A_{ki}}{\sum_j x_j A_{kj}}$$

$$A_{ii} = 1; A_{ij} \neq A_{ji} \text{ aunque } g_{ij} = g_{ji}$$

P.ej. sist.  
binario:

$$\ln \gamma_1 = 1 - \ln( x_1 + x_2 \cdot A_{12} ) - \frac{x_1}{x_1 + x_2 \cdot A_{12}} - \frac{x_2 \cdot A_{21}}{x_2 + x_1 \cdot A_{21}}$$

- Las  $A_{ij}$  son estimables a partir de datos binarios y ctes. en un amplio rango de T
- Limitación: Sólo valido para LV, no es capaz de predecir el desdoblamiento LL





## 2.2) NRTL “no random two liquid” (Renon y Prausnitz)

- Parte de una ecuación distinta de la que parte Wilson (Flory-Huggins)
- Modelo de composición local de Wilson (no aleatoriedad en la distribución molecular de las mezclas líquidas), pero lo mejora (teoría de Guggenheim) para que funcione para el desdoblamiento de 2 fases L-L parcialmente miscibles, introduciendo una constante de ordenación  $\alpha_{ij}$  (inversa del n° de coordinación  $z$ )

$$\frac{x_{ij}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ij}g_{ij}/RT)}{x_i \exp(-\alpha_{ii}g_{ii}/RT)}$$

$$g_i^M = \sum_j x_{ij}g_{ij}$$

$$G^E = \sum_i x_i (g_i^M - g_i^{\text{puro}}) = \sum_i x_i \left\{ x_{ii}g_{ii} + \sum_{j \neq i} x_{ij}g_{ij} - g_{ii} \right\} = \sum_i x_i \left\{ \sum_{j \neq i} x_{ij}g_{ij} - g_{ii}(1 - x_{ii}) \right\} =$$

$$= \sum_i x_i \left\{ \sum_{j \neq i} x_{ij}g_{ij} - g_{ii} \sum_{j \neq i} x_{ij} \right\} = \sum_i x_i \sum_j x_{ij} (g_{ij} - g_{ii}) = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j (g_{ij} - g_{ii}) \Lambda'_{ij}}{\sum_k x_k \Lambda'_{ik}}$$

Ecn. NRTL

$$x_{ij} = \frac{x_j e^{-\frac{\alpha_{ij}g_{ij}}{RT}}}{x_i e^{-\frac{\alpha_{ij}g_{ii}}{RT}} + \sum_{j \neq i} x_j e^{-\frac{\alpha_{ij}g_{ij}}{RT}}} = \frac{x_j e^{-\frac{\alpha_{ij}(g_{ij}-g_{ii})}{RT}}}{x_i + \sum_{j \neq i} x_j e^{-\frac{\alpha_{ij}(g_{ij}-g_{ii})}{RT}}} = \frac{x_i \Lambda'_{ij}}{\sum_j x_i \Lambda'_{ij}}$$

Cambio de variable  $\Lambda'_{ij} = e^{-\frac{\alpha_{ij}(g_{ij}-g_{ii})}{RT}}$

$\Lambda'_{ii} = 1; \Lambda'_{ij} \neq \Lambda'_{ji}$   
aunque  $g_{ij} = g_{ji}$



## 2.2) NRTL “non random two liquid” (Renon y Prausnitz)

Introduce el parámetro  $\alpha_{ij}$  ( $=\alpha_{ji}$ ) relativo al carácter no aleatorio de la mezcla

**Ecuaciones:**

$$\bar{G}^E = RT \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k}$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_r \tau_{rj} G_{rj} x_r}{\sum_k G_{kj} x_k} \right)$$

$$A_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{jj}}{R} \quad (K)$$

$$A_{ii} = 0$$

$$A_{ij} \neq A_{ji} \text{ aunque } g_{ij} = g_{ji}$$

$$\tau_{ji} = \frac{A_{ji}}{T}$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$$

$$\ln \gamma_i = f(x_i, x_{j \neq i}, A_{ij}, A_{ji}, \alpha_{ij})$$

Hay 2 parámetros de ajuste por binario:

- Binario: 2 parámetros
- Ternario: 6 parámetros
- Cuaternario: 12 parámetros

**Ventaja:** aplicable al equilibrio LL.

**Ecuaciones:**

$$\overline{G}^E = RT \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k}$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_r \tau_{rj} G_{rj} x_r}{\sum_k G_{kj} x_k} \right)$$

$$\ln \gamma_i = f(x_i, x_{j \neq i}, A_{ij}, A_{ji}, \alpha_{ij})$$

$$A_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{jj}}{R} \quad (K)$$

$$A_{ii} = 0$$

$$A_{ij} \neq A_{ji} \text{ aunque } g_{ij} = g_{ji}$$

$$\tau_{ji} = \frac{A_{ji}}{T}$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$$

Hay 2 parámetros de ajuste por binario:

- Binario: 2 parámetros
- Ternario: 6 parámetros
- Cuaternario: 12 parámetros

**Ecuación básica para el cálculo del equilibrio L–V**

$$y_i = K_i x_i = \gamma_i^L P_i^0 x_i$$

$$\sum_i K_i x_i = \sum_i \gamma_i^L P_i^0 x_i = 1$$



$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left( \frac{\Psi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\Psi_i} \right) + l_i - \frac{\Psi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{NC} l_j x_j$$

$$\ln \gamma_i^r = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^{NC} \theta_j T_{ji} \right) - \sum_{j=1}^{NC} \frac{\theta_j T_{ij}}{\sum_{k=1}^{NC} \theta_k T_{kj}} \right]$$

Hay 2 parámetros de ajuste por binario

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$$

$$T_{ji} = \frac{u_{ji} - u_{jj}}{RT}$$

Fracción de longitud de segmento

Fracción de área

$$\Psi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{NC} x_j r_j}$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{NC} x_j q_j}$$



## 1. Significado físico de **MODELOS** y **PARÁMETROS**

- ✓ Interacciones en la primera esfera de coordinación.
- ✓ Parámetros binarios.

## 2. **OPTIMIZACIÓN** o cálculo de parámetros.

Los resultados dependen de:

- ✓ Los valores iniciales de los parámetros.
- ✓ La definición de la función objetivo.
- ✓ El método de optimización utilizado.

## 3. **PRÁCTICA NO ADECUADA** en sistemas complejos.

- ✓ Criterio de isoactividad  $\longrightarrow$  soluciones “falsas”
- ✓ Parámetros no coherentes con todo el sistema.

## 4. **LIMITACIONES** de los propios modelos para representar distintos comportamientos complejos.



- *"Introducción a las operaciones de separación. Cálculo por etapas de equilibrio"* A. Marcilla, Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1998. (Edición digital: <http://publicaciones.ua.es>)
- *"Ingeniería Química 5. Transferencia de materia. 1ª p."*. E. Costa Novella. Vol.5, Ed. Alhambra Universidad. 1988.
- *"Separation Processes"*. C.J. King. Ed. Mc. Graw Hill, Chemical Engineering Series, 2ª ed. Nueva York, 1988.
- *"Operaciones de Separación por etapas de equilibrio en Ingeniería Química"*. E.J. Henley y J.D. Seader. Ed. Reverté, Barcelona, 1998-2000.
- *"Chemical Engineering. II. V. Unit Operations"*. J.M. Coulson y J.F. Richardson. Ed. Reverté, Barcelona, 1979-1981.
- *"Operaciones de separación en Ingeniería Química: métodos de cálculo"*. P. Martínez de la Cuesta; E. Rus Martínez. Madrid : Pearson- Prentice Hall, 2004.
- *"Termodinámica Molecular de los Equilibrios entre Fases"*. Prausnitz, Lichtenthaler y Gomes de Azevedo, (2000).
- *"Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química"*. Smith, Van Ness y Abbott, (1997).
- *"Phase Equilibrium in Process Design"*. Null, Harold R. Ed. Wiley Interscience, 1970.
- *"Multicomponent Distillation"*. Holland, C.D., Prentice Hall. Englewood Cliff. Nueva Jersey, 1963.
- *"Distillation"*. Van Winkle, Ed. McGraw Hill, Nueva York, 1968.
- *"Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquide-Vapeur et Liquide-Liquide"*. Renon, H., Asselineau, L., Cohen, G. y Rimbault, Technip, Paris, 1971.
- **Reyes-Labarta, J.A.** "Diseño de Columnas de Rectificación Y Extracción Multicomponentes" ([WEB](#)). Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes (Universidad de Alicante), 1998.



Problemas Tema 3 libro: "*Introducción a las operaciones de separación. Cálculo por etapas de equilibrio*" A. Marcilla, Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1998. (Edición digital: <http://publicaciones.ua.es>).

- Problemas 1, 2 y 3 corresponde con la Sesión práctica 1 (ordenadores): "Introducción al equilibrio entre fases. Cálculo de temperaturas de burbuja y temperaturas de rocío (resolución de ecuaciones no lineales)".

- Problemas 5, 6, y 9 corresponde con la Sesión práctica 2 (ordenadores): "Cálculo de temperaturas de burbuja y temperaturas de rocío en sistemas líquido no ideal-vapor ideal. Obtención de los datos de equilibrio a partir de modelos termodinámicos".

- Problemas 4, 7, 8: Sist. binarios L- $V_{ideal}$ : Van Laar y Margules
- Problema 10: Cálculo del equilibrio L-V no ideales (sist. binario).
- Problema 11: Cálculo del equilibrio L-L no ideal (sist. ternario).